

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-211440

(43)Date of publication of application : 03.08.1992

(51)Int.Cl.

C08J 9/04
C08G 73/10
C08L 79/08
// C08L 79:08

(21)Application number : 03-015949

(71)Applicant : ETHEYL CORP

(22)Date of filing : 14.01.1991

(72)Inventor : BARRINGER JAMES R
BROEMMELSIK H EUGENE
LANIER CARROLL W
LEE RAYMOND

(30)Priority

Priority number : 90 466122
90 575982

Priority date : 16.01.1990
31.08.1990

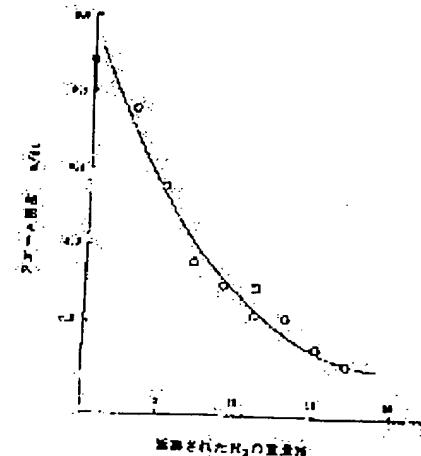
Priority country : US

US

(54) POLYIMIDE FOAM PRODUCT AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a polyimide foam being useful for fireproofing and thermal insulation and other applications.
CONSTITUTION: A polyimide foam with a desired density is prep'd. by a method wherein at least one foam-enhancing polar protic additive of the formula ROH [wherein R is H, or a halo-, aryl-, alkoxy- or hydroxy-substd. or unsubstd. 1-12C linear or branched alkyl or cycloalkyl] is incorporated in a polyimide precursor contg. a carboxylic acid and a diamine ingredient and formed slurry is heated at a temp. being not higher than approximately 105° C to form a uniform molten product. When it is heated at a higher temp., this molten product foams and cures. The density of the foam is affected by the amt. of the foam-enhancing additive.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-211440

(43)公開日 平成4年(1992)8月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 9/04	CFG	8927-4F		
C 08 G 73/10	NTF	8830-4J		
C 08 L 79/08	LRE	8830-4J		
// C 08 L 79:08				

審査請求 未請求 請求項の数3(全11頁)

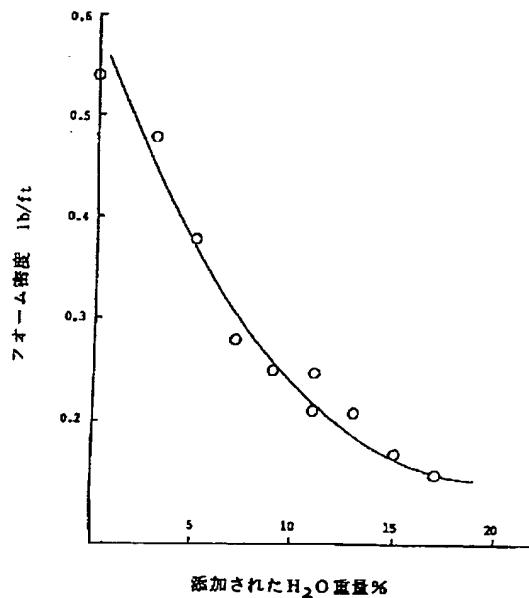
(21)出願番号	特願平3-15949	(71)出願人	391002328 エチル・コーポレーション ETHYL CORPORATION アメリカ合衆国ルイジアナ州70801バトン ルージュ・フロリダブルバード451
(22)出願日	平成3年(1991)1月14日	(72)発明者	ジエイムズ・リチャード・パリンジャー アメリカ合衆国アーカンソー州71753マグ ノリア・ブラツクガムストリートナンバー 87
(31)優先権主張番号	4 6 6 1 2 2	(72)発明者	ヘンリイ・ユージン・ブレメルジーク アメリカ合衆国ルイジアナ州70815バトン ルージュ・ブーアヒースドライブ972
(32)優先日	1990年1月16日	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(33)優先権主張国	米国(US)		最終頁に続く
(31)優先権主張番号	5 7 5 9 8 2		
(32)優先日	1990年8月31日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

(54)【発明の名称】 ポリイミドフォーム生成物及び方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】耐火断熱及びその他の用途に有用なポリイミドフォームの製造に関する。

【構成】所望の密度のポリイミドフォームが、カルボン酸及びジアミン成分を含有して成るポリイミド前駆体に、式R-OH [式中、Rは、水素、またはハロ、アリール、アルコキシまたはヒドロキシによって置換されたまたは置換されていないC₁~C₁₂の線状のまたは分岐したアルキルまたはシクロアルキルである]の少なくとも一つの発泡促進極性プロトン性添加剤を添加し、そして生成するスラリを約105℃を越えない温度に加熱して均一な溶融物を生成させることによって製造される。より高い温度に加熱するときに、この溶融物は発泡しそして硬化する。フォームの密度は、利用される発泡促進添加剤の量によって影響される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体発泡剤またはその残査を実質的に含まずそして0.11b/f^{1/3}～0.71b/f^{1/3}の範囲の密度を有するポリイミドフォームパンであって、少なくとも一つの芳香族または複素環式芳香族ジアミン、少なくとも一つの芳香族テトラカルボン酸の低級アルキルエステル、及び17重量%までの、式ROH【式中、Rは、水素、及びハロ、アリール、アルコキシまたはヒドロキシによって随時置換されたC₁～C₁₂の線状のまたは分岐したアルキルまたはシクロアルキルから成る群から選ばれる】の少なくとも一つの極性プロトン性発泡促進添加剤【ここで、該発泡促進添加剤は用いられる発泡温度で揮発性であるという条件がある】を含有して成る溶融物を発泡させそして硬化させることによって製造されるポリイミドフォームパン。

【請求項2】 固体発泡剤またはその残査を実質的に含まない、0.11b/f^{1/3}～0.71b/f^{1/3}の範囲内の所望の密度のポリイミドフォームパンを製造する方法であって、テトラカルボン酸の低級アルキルエステルを少なくとも一つの芳香族及び/または複素環式芳香族第一ジアミンと合わせることによってポリイミド前駆体を生成させること；該ポリイミド前駆体に式ROH【式中、Rは、水素、及びハロ、アリール、アルコキシまたはヒドロキシによって随時置換されたC₁～C₁₂の線状のまたは分岐したアルキルまたはシクロアルキルから成る群から選ばれる】の少なくとも一つの極性プロトン性発泡促進添加剤を添加して、17重量%までの添加されたROHを含有して成るスラリを製造すること【ここで、該発泡促進添加剤は用いられる予定の発泡温度で揮発性であるという条件がある】；該スラリをある温度で加熱して均一で透明な溶液または不透明な懸濁液として溶融物を製造すること；そして次に該溶融物を発泡させそして硬化させることを有して成る方法。

【請求項3】 少なくとも一つの芳香族及び/または複素環式芳香族第一ジアミンと芳香族テトラカルボン酸の低級アルキルエステルとの混合物を処理すること；該混合物に少なくとも一つの極性プロトン性発泡促進添加剤を、該第一ジアミン及び該芳香族テトラカルボン酸と該極性プロトン性化合物との比が200対1～2対1であるように添加して、スラリを製造すること；該スラリを、均一な溶融物を生成させるが発泡を引き起さないために十分な温度に加熱すること；及び該均一な溶融物を発泡させそして硬化させること；を有して成るポリイミドフォームを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、ポリイミドフォームに、そして一つの範囲の密度のこのようなフォームの製造に関する。ポリイミドフォームは、耐火断熱及びその他の用途において有用である。

【0002】 歴史的には、ポリイミドフォームを製造す

る三つの一般的方法があった。ラビン (Lavin) らのU. S. 3, 554, 939中に述べられた方法によれば、ベンゾフェノンテトラカルボン酸のエステル及びポリアミンから成り、少なくとも9%の揮発性成分(300°Cで10分間でのパーセント重量損失として定義された)を有するモノマー混合物を、ポリイミドフォームが生成されるまでテトラカルボン酸及びポリアミン成分の重合と同時に発泡が起きる限界的な温度に加熱する。

【0003】 ガグリアニ (Gagliani) によって1976年2月の日付の“耐炎性の弾力性のフォーム”という標題の最終レポートNAS 9-14718中で述べられたもう一つ方法においては、ジアミンの混合物をベンゾフェノンテトラカルボン酸の半エステルのアルコール性溶液に添加しそして158～167°F(70～75°C)で反応させて重厚なシロップを生成させる。このシロップを循環空気オーブン中で180°F(82.2°C)で12～16時間そして次に真空オーブン中で176～194°F(80～90°C)で60～90分間加熱して、ポリイミド前駆体を製造する。この後で、ポリイミド前駆体を粉末に粉碎し、この粉末をアルミニウム板の上のアルミニウムホイルの上に広げそしてオーブン中で600°F(315.6°C)で加熱してフォームを製造する。ガグリアニらによって1977年6月の日付の“航空機及び宇宙船のための耐炎性で煙発生の少ない熱的に安定な最終製品の開発”という標題の最終レポートNAS 9-15050中で報告された類似の方法においては、ほぼ同じ方法で製造された乾燥された前駆体粉末を、なかんずく、多段加熱にかけた。この多段加熱においては、450°F(232°C)で予備加熱されたオーブン内部に配置された圧力容器中にこの粉末を置き、そして減圧(19.9～9.9インチHg)でこの温度で15～30分間保持した。次に、生成したフォームを循環空気オーブン中で600°F(315.6°C)で15～30分間、後硬化させた。

【0004】 第三の方法は、ポリイミド前駆体をセル状構造体に転化するためのマイクロ波照射の使用を含み、この構造体は、通常は次に、熱オーブン中の最後の硬化にかける。実際の実施においては、前駆体は、テトラカルボン酸及びジアミン成分のアルコール性溶液を噴霧乾燥させることによって製造された粉末の形で使用される。例えば、ガグリアニらの米国特許4,296,208; 4,305,796; 4,439,381及び4,599,365；最終レポートNAS 9-15050(上記)；“基礎ポリイミド樹脂を使用する、商業的航空機及び宇宙船のための耐炎性で煙発生の少ない熱的に安定な最終製品の開発”という標題の最終レポートNAS 9-15484並びに“航空機座席の応用のための種々の密度のポリイミド弾力性フォームの調製及び特性”という標題の最終レポートNAS 9-16009を参照せよ。米国特許4,305,796及び4,439,3

81においては、ポリイミド前駆体は、樹脂に添加された充填剤の性質及び量に依存して「液体樹脂」から抜ができるペーストのような調製物まで変化し得ることが指摘されている。

【0005】ポリイミドフォームを製造するための公知の方法における欠点の一つは、最後のフォーム生成物の密度を非常に広い範囲にわたって容易に制御することができないことがある。ある化学構造を有するフォームは、もしそれが非常に密である場合にのみいくつかの応用において有用であるが、それは、ずっと低い密度で他の応用において非常に良く機能するかもしれない、これは望ましくない。低い密度のフォームは、より安価に違いない。

【0006】ポリイミドの発泡は、アミド化及びイミド化反応において発生した揮発性副生成物に関連することは知られている。U. S. 4, 900, 761によれば、ポリイミド前駆体の固体含量における小さな変化は、生成するフォームの密度における大きな変化を導くが、例示された変化はランダムで予測できない。フォームの密度を減らすために、ポリイミド前駆体中に種々のタイプの発泡剤をことによってすることもまた当該技術において知られている。例えば、米国特許4, 476, 254; 4, 518717及び4, 621, 015は、種々の固体水和物、例えばシュウ酸二水和物の混入を開示している。他の固体発泡剤、例えばアゾカルボンアミド及び硼酸の混入はU. S. 4, 506, 038中に開示されている。フォーム密度を増す可能性があるガラス微小球の混入は、U. S. 4, 353, 998中に述べられている。しかしながら、このような発泡剤の混入は、混合物の不均一性のためにフォーム中の不規則なセル状構造に導く可能性があり、そして残留する発泡剤は生成するフォームの物理的性質に悪影響を与える可能性がある。

【0007】従って、本発明の目的は、ポリイミド前駆体から製造されるフォームの密度を広い範囲にわたって予測できそして再現できるように制御することができる方法を提供することである。固体発泡剤またはその残渣を含まない、一つの範囲の密度のポリイミドフォームを供給することもまた一つの目的である。

【0008】本発明によれば、優れた性質で一つの範囲の密度のポリイミドフォームは、発泡できるポリイミド前駆体組成物に添加剤として極性プロトン性発泡促進物質を混入させることによって製造することができる。

【0009】本発明の一つの面によれば、改良された柔軟性及び均一なセル構造を示す、一つの範囲の密度のポリイミドフォームが提供される。もう一つの面によれば、一つの範囲の密度のフォームは、ポリイミド前駆体に、式R-OH【式中、Rは、水素、または置換されていないでもまたはハロ、アリール、アルコキシ及びヒドロキシによって置換されていてもよいC₁～C₁₂の線状の

または分岐したアルキルまたはシクロアルキル基である】の少なくとも一つの極性プロトン性発泡促進添加剤を添加するによって溶液またはスラリを製造することを有して成る方法によって製造される。この極性プロトン性発泡促進添加剤は、周囲の、即ち室温条件下で前駆体組成物の成分のいずれとも混和性であったりまたは溶媒として作用する必要はない。しかしながら、この添加剤をポリイミド前駆体と共にフォーム製造の温度未満の温度に加熱する時、この混合物はまず軟化し始め、溶解しそして最後に均一で透明な溶液、不透明な懸濁液、即ち“溶融物”を生成させる。この段階で、溶融物の温度は、通常は、約105℃を越えてはならない。好ましい溶融物生成温度は、50～100℃、もっとも好ましくは60～80℃の範囲である。この溶融物生成温度は、もちろん、ポリイミド前駆体成分の性質に依存していくらか変動するであろう。

【0010】極性プロトン性発泡促進添加剤R-OHは、水、即ち式中Rが水素である場合、そしてまたアルコール、並びにボリオール、例えばグリコールを含み、これらのすべては個別にまたは組み合わせて利用することができる。かくして、RがC₁～C₁₂の線状のまたは分岐したアルキルまたはシクロアルキルであるときには、これらの添加剤は一またはそれより多い低級アルコール、例えばメタノール、エタノール、またはシクロヘキサンオール、並びにもっと複雑さを有するもの、例えば1-オクタノール、2-メチルデカン-1-オール、2-エチルヘキサン-1-オール、シクロペタノール、シクロヘキサンオールなどを含み、これらは組み合わせて使用することができる。好ましくは、このようなアルキル基は、C₁～C₆の線状のまたは分岐したアルキル、即ち低級アルキルである。極性プロトン性発泡促進添加剤の一つの要件は、それは、フォームを製造するために使用される条件下で揮発性であることである。本明細書中で使用されるときには、“揮発性”という術語は、添加剤の蒸気圧が用いられる発泡条件下でフォーム密度に影響を与えるのに十分に高いことを意味する。

【0011】上述の添加剤においては、好ましいアルキルR基は、ハロ、アリール、アルコキシまたはヒドロキシによって置換されていてよい。ハロー置換極性プロトン性発泡促進添加剤の例は、2-クロロエタノール、3-クロロプロパノール、4-クロロブタノールなどである。アルコキシ並びにアリール基もまた、アルキルR基の上で置換されていてよく、そしてフェニルメチル（ベンジル）、2-フェニルエチル（ジヒドロシナミル）、メトキシメチル、エトキシメチルなどを含む。Rの上の置換基がヒドロキシ基である場合には、このアルキル水酸化物は典型的にはグリコールと呼ばれ、そしてこれらは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 6-ヘキサンジオールなどを含む。

【0012】水、即ち、R=Hの特に好ましい形は水蒸

気である。乾いたポリイミド前駆体粉末は、このような蒸気、例えば空気中の湿度にさらされる時に、増進されたセル状の強さ (toughness) を有するフォームを与えるのに十分な水を吸収するであろうことが観察される。

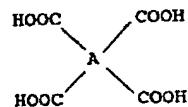
【0013】典型的には、極性プロトン性発泡促進添加剤は、約200重量部の前駆体対1重量部のROHと約2重量部の前駆体対1重量部のROHとの間の比でポリイミド前駆体に添加される。好ましくはこれらの比は、100対1～5対1、もっとも好ましくは75対1～7対1である。上で述べた“溶融物”は、極性プロトン性発泡促進添加剤と組み合わせたポリイミド前駆体。一般には粒子状の、例えば噴霧乾燥されたポリイミド前駆体粉末の加熱されたスラリを含有して成る。このポリイミド前駆体は、一またはそれより多いテトラカルボン酸成分及び一またはそれより多い第一級またはポリアミン成分を含有して成る。

【0014】好ましくは、このテトラカルボン酸成分は、エステル、主に、芳香族テトラカルボン酸及び低級アルカノール例えばメタノール、エタノール、イソブロパノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールなどのジエステル（半エステル）である。用いられる第一ポリアミン成分は、必要に応じて少ない割合の一またはそれより多い脂肪族ジアミンと一緒に、好ましくは芳香族ジアミン、複素環式ジアミン、またはそれらの組み合わせである。

【0015】有機テトラカルボン酸またはそれらの誘導体は、好ましくは、一般式：

【0016】

【化1】

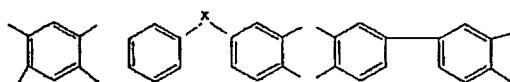


【0017】【式中、Aは、四価の有機の基、好ましくは芳香族基である】

を有する芳香族テトラカルボン酸を基にしている。四価の有機の基Aは、もっとも好ましくは、以下：

【0018】

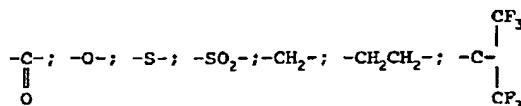
【化2】



【0019】【式中、Xは、一またはそれより多い以下のもの】

【0020】

【化3】



【0021】である】

のような構造（示された構造は例示であり限界的ではないと理解される）を有する芳香族基であるが、他の芳香族基も適当である。用いられてよいテトラカルボン酸誘導体は、無水物、酸ハロゲン化物、エステルなどを含む。これらの中で、エステルが好ましくしてフォーム製造のためには最も一般的に使用される。

【0022】テトラカルボン酸エステルの中で好ましいのは、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸のアルキルエステル、もっとも好ましくはその低級（C₁～C₆の線状のまたは分岐した鎖）アルキル、例えばメチルまたはエチル、ジエステルである。2またはそれより多い芳香族エステルの混合物、もっとも好ましくは主にジエステルでのものを、もし所望ならば、用いることができる。

【0023】本発明に従って、ポリイミドフォームの製造に用いられるテトラカルボン酸成分は、U. S. 4, 161, 477, 4, 183, 838及び4, 183, 839中で開示されたようなカプロラクタム誘導体であることもまた可能である。

【0024】テトラカルボン酸成分はまた、U. S. 4, 647, 597及び4, 656, 198中に開示されたようなテトラカルボン酸のN-置換イミド酸エステルでもよい。

【0025】ポリイミド前駆体の有機ジアミン成分は、式：

【0026】

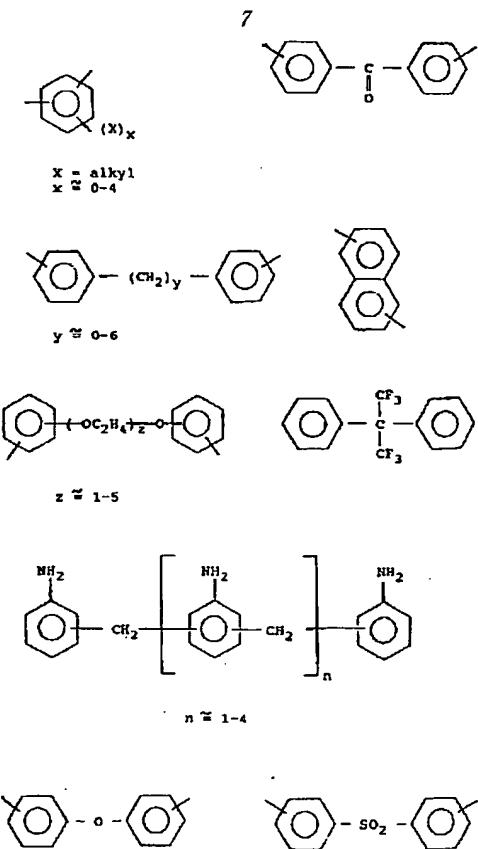
【化4】H₂N-R'-NH₂

【式中、R'は、芳香環中に少なくとも一つのヘテロ原子（ここで、ヘテロ原子は窒素、酸素または硫黄である）を含んでよい、5～16の炭素原子を含む芳香族基である】

によって表すことができる。また以下のような芳香族基も含まれるが、示されたこれらの構造は例示的であり限界的ではないことが理解される：

【0027】

【化5】



【0028】このようなジアミンの代表的なものは：

2, 6-ジアミノピリジン；
3, 5-ジアミノピリジン；

*

$H_2N-CH(CH_3)CH_2-[OCH_2CH(CH_3)]_x-NH_2$ (II)

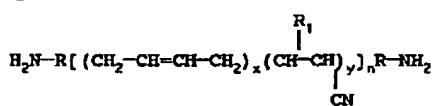
[式中、 x は1~5を変動する]

を有する脂肪族エーテル化ポリアミン例えばポリオキシプロピレンアミンを使用することができる。

【0033】ポリイミド前駆体の中に含まれてもよいの他の有用な第一ジアミンは、一般式：

【0034】

【化8】



【0035】[式中、Rはフェニレン基またはアルキレン基のどちらかであり、R₁は水素またはメチルであり、そしてxとyは各々独立に1~25の範囲の整数であり、そしてnは好ましくは20未満の整数である]

を有するアミノ末端停止されたブタジエン-ニトリルゴリマーを含む。これらのコポリマーにおいては、ブタジエンが、ブタジエン及びニトリルモノマーの少なくとも50重量%を構成することが好ましい。ブタジエンと共重合されるニトリルモノマーは、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルのどちらでもよい。このような

* 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン；
4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン；
4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド；
3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル；
4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル；
メターフェニレンジアミン；
バラーフェニレンジアミン；
4, 4'-メチレンジアニリン；
2, 6-ジアミノトルエン；
2, 4-ジアミノトルエン；
などを含む。

【0029】ポリイミド前駆体の製造においては、反応混合物中に一またはそれより多い脂肪族ジアミンを含めることもまた可能でありそしてしばしば望ましい。このような脂肪族ジアミンは、好ましくは式：

【0030】

【化6】



[式中、nは2~16の整数である]

20 を有する α - ω -ジアミノアルカンである。このようなジアミンの代表的なものは1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、及び1, 6-ジアミノヘキサンを含む。

【0031】上記脂肪族アミンの代わりに、またはそれらに加えて、式：

【0032】

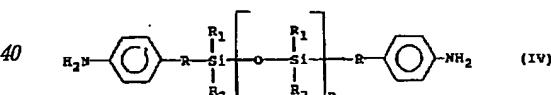
【化7】

*

30 コポリマーは、それらが、ポリイミドの生成において反応するのに十分に流動性であり並びに発泡することができるよう十分に流動性であることを確実にするように一般に、低い分子量、好ましくは3, 000未満を有する。ポリイミド前駆体中に含まれてよい第一ジアミン成分のなおもう一つのタイプは、芳香族アミノ末端停止されたシリコーン、例えば一般式

【0036】

【化9】



【0037】[式中、Rは、C₂~C₆のアルキレン基であり、R₁及びR₂は、各々独立に、1~3の炭素原子を含む低級アルキルであり、そしてnは、1~4の整数である]

を有するシリコーンである。

【0038】ポリイミド前駆体中で利用されてよいジアミンのもう一つの好ましいカテゴリーは、アミノ置換された芳香族カルボン酸及びポリメチレングリコールから

製造されたジエステルである。このようなジエステルは、一般式：

【0039】

【化10】



【式中、Rは、アルキレン基（これは、分岐または直鎖でよい）であり、好ましくは3～8の炭素原子を含み、もっとも好ましくはトリメチレンであり；そしてArは、第一アミノ基に加えて適當な置換基（例えば、二トロ、アルコキシ）を有してよい—またはそれより多い縮合または非縮合ベンゼン環から成ってよい芳香族基である】

によって表すことができる。

【0040】このタイプの二三の典型的なジエステルは、

エチレングリコール-4-アミノ安息香酸ジエステル；
エチレングリコール-3-アミノ安息香酸ジエステル；
エチレングリコール-2-アミノ安息香酸ジエステル；
トリメチレングリコール-3-アミノ安息香酸ジエステル；

トリメチレングリコール-2-アミノ安息香酸ジエステル；

トリメチレングリコール-3-アミノ-2-ニトロ安息香酸ジエステル；

テトラメチレングリコール-3-アミノ-4-ニトロ安息香酸ジエステル；

テトラメチレングリコール-3-アミノ-5-ニトロ安息香酸ジエステル；

テトラメチレングリコール-4-アミノ-2-ニトロ安息香酸ジエステル；

1, 5-ベンタンジオール-4-アミノ-3-ニトロ安息香酸ジエステル；

1, 6-ヘキサンジオール-5-アミノ-2-ニトロ安息香酸ジエステル；

ネオベンチルグリコール-4-アミノ-2-メチル安息香酸ジエステル；

1, 8-オクタンジオール-4-アミノ-2-プロピル安息香酸ジエステル；

1, 9-ノナンジオール-3-アミノ-4-メチル安息香酸ジエステル；

1, 10-デカンジオール-4-（4-アミノフェニル）安息香酸ジエステル；

などである。

【0041】このようなジエステルの混合物を用いてもよい。

【0042】このタイプの特に好ましいジエステルは、トリメチレングリコール（1, 3-プロパンジオール）及び4-アミノ安息香酸のジエステルである。

【0043】ポリイミド前駆体の製造において使用される反応物の相対割合は、変動することができる。一般

に、テトラカルボン酸成分及び第一ジアミン成分の本質的に化学量論的な割合を用いることが好ましい。

【0044】テトラカルボン酸の低級アルキルエステルを使用する時には、アミド化/イミド化反応の間に生成されたアルコール及び放出された水のどちらかまたは両方が、極性プロトン性発泡促進添加剤に加えて、重合の間の発泡剤として機能して所望のポリイミドフォームを生成させることができる。加えて、別個に導入することができる任意の種々のよく知られた有機または無機発泡剤を使用することができる。発泡剤の濃度における変更は、特定の密度及びILD（インデンション（indentation）荷重たわみ）値を達成するために使用することができる。しかしながら、上で定義されたような単一の発泡剤としてのROHの使用が、それらによって製造されるフォームが優れているので、好ましい。

【0045】本ポリイミド前駆体はまた、種々の充填剤及び/または強化物質を含んでよい。例えば、グラファイト、ガラス及びその他の合成繊維を、繊維強化された生成物を製造するために前駆体組成物に添加することができる。もし所望ならば、ガラスまたはフェノール性微小球を密度調節のために添加してよいが、微小球は柔軟性を犠牲にして密度を増加させる。

【0046】また一またはそれより多い界面活性剤をポリイミド前駆体に添加し、それによってセル安定性及び均一性を増加させ、耐疲労性を増加させ、そしてまたフォームをより柔軟にかつ弾力性にすることもしばしば望ましい。この用途のためのこのような界面活性剤の種類はよく知られていてそして特許文献中に報告されている。

【0047】低級アルキルエステル以外のテトラカルボン酸成分からフォームを製造する時には、適當なセル状構造を達成するために発泡剤及び/または微小球が一般に用いられてきた。

【0048】必要ではないけれども、いくつかの応用のためには、フォームの耐炎性をなお一層増加させるために、本ポリイミド前駆体が適當な量の防炎物質を含むことが望ましい。

【0049】良好な品質のポリイミドフォームは、ポリイミド前駆体を発泡促進添加剤と合わせること、スラリを製造すること、そして次に約105°Cより高くなない温度でこのスラリを加熱することによって得られる溶融物から製造される。その後で、この溶融物を、固められたが砕け易いセル状フォーム構造体を得るのに十分な一またはそれより多い温度で加熱し、そして少なくとも一つの他の段階において、このセル状フォーム構造体を、セル状物質を弾力性のポリイミドフォームに硬化させるのに十分な一またはそれより多い一層高い温度で加熱する。好ましくは、これらの段階は、発泡される物質を適當な温度で維持された適切な加熱装置（例えば、移動の経路に沿って適切な温度ゾーンを有する一またはそれよ

り多いトンネルヒーター) を伴った移動するベルトまたは回転するプラットホーム上に支持することによって連続的な方法で実施される。その代わりに、単一の炉、オーブンまたはその他の熱装置を用い、この際には、発泡される物質は多かれ少なかれ一つの場所に保持され、そしてそれに付与される熱が、溶融物、発展しているセル状構造体及び発展したセル状構造体が装置中に維持されている時間の間に適宜増加される。溶融物に、それから発展しているセル状構造体に、そして生成した発展したセル状構造体に熱エネルギーを付与するために、任意のタイプの装置を使用してよい。このような装置は、放射ヒーター；天然ガス、LPG、または燃料油で運転される炉；誘電ヒーター；マイクロ波空洞(cavities)；などを含む。しかしながら、マイクロ波または熱オーブン(例えば、その温度がその中で処理される物質の滞留の間に適切に増加されるように運転される単一の循環空気電気オーブン、またはトンネルまたは空洞の長さ方向に沿って配置された2またはそれより多い電気抵抗ヒーター)であって、それを通して運ばれる物質がその移動の間に増加した温度に合うように適切に設定または制御された温度を有するもの)の使用が、このような装置を使用する時に含まれる比較的低い資本及び運転コストのために好ましい。硬化されたポリイミドフォームは、もし所望ならば、もちろん、なお一層高い温度での最後の後硬化にかけてよい。

【0050】多くの場合には、フォーム構造体は、120~180°Cの範囲内、そして好ましくは135~170°C(275~325°F)の範囲の温度で溶融物から製造され、そして硬化は、少なくとも約220°C(好ましくは少なくとも約230°C)の温度で実施される。しかしながら、これらの範囲からの離脱は、状況がこのような離脱を是認または正当化する場合には許容できる。通常は約425°Cより高い温度は、フォームの熱劣化に遭遇する可能性があるので使用されないが、もちろん、処理されるフォームの組成に依存して、あるフォームは他のものよりも大きな熱安定性を有する。

【0051】多数の方法の任意のものを溶融組成物を生成するために使用してよい。例えば、テトラカルボン酸及びジアミン成分を適当な溶媒または液体希釈剤及び極性プロトン性発泡促進添加剤と適切な割合で混合して直接スラリを生成させてよい。同様に、これらの成分のもっと薄い溶液を、テトラカルボン酸及びジアミン成分の間の過剰な反応が起きないような適当に低い温度で真空蒸留の使用によって所望の固体含量に濃縮してよい。一般的に言って、60~90重量%の範囲の固体含量、即ち40~10重量%の全揮発性物含量を有する溶融組成物が好ましく、そして65~85重量%の範囲の固体含量を有する溶融そしてが特に好ましい。

【0052】本発明の供給速度概念を説明してきたが、本発明の実際及び利点をなお一層例示するのに役立つ以下の実施例をここに参照する。

【0053】

【実施例】

実施例1

機械式攪拌機、温度計、加熱ジャケット及びコンデンサーを備えた1.0リットルの三ッロ丸底ガラスフラスコに、320mL(8.0モル)のメチルアルコール及び24mL(1.33モル)の蒸留水を添加する。この溶液を完全に混合し、そして322.23g(1.0モル)のベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)を攪拌しながら添加する。次に、この混合物を還流に加熱してBTDAのメチルエステルを生成させる。一度エステル化反応が完了すると、透明な溶液を40°C未満に冷却して158.6g(0.8モル)のメチレンジアニリン(MDA)を添加する。MDAが完全に溶解した後で、21.8g(0.2モル)のジアミノビリジン(DAP)を添加しそして溶解するまで混合する。これに引き続いて、7.0g(ポリイミド固体の1.5重量%)のシリコーングリコール界面活性剤、ダウコーニング193を添加する。この溶液を完全に混合して液体のポリイミド前駆体を生成させる。

【0054】この液体のポリイミド前駆体を、噴霧乾燥機または真空乾燥機を使用して粉末、即ち粒子状物質に処理する。

【0055】

実施例2

約300gのポリイミド前駆体(実施例1において述べたようにして製造された)を“シグマーブレード”ミキサー中に適当な量の水と共に置き、そして約55°Cに加熱した。次にミキサーを回転させそしてタフナーにしている均一なペーストが得られるまでこの物質を混合した。次にこの溶融物を耐熱性マイクロ波に適合する(例えばテフロン被覆されたガラス布)基体上に注いだ。次にこの溶融物を、予備加熱のために2450MHzの周波数で運転されているゲーリングームアー(Gerling-Moore)実験用マイクロ波オーブン中に200ワットで20分間置いた。一度溶融物が完全に予備加熱されると、溶融物を220ワットで20分間発泡させ、引き続いて2200ワットで20分間硬化させ、引き続いて500°Fで60分間熱後硬化させた。低密度の弾力性のポリイミドフォームが得られる。

【0056】添加される水の量を変える効果を表1中に述べる。

【0057】

【表1】

表 1

添加された 水の濃度(%)	カールフィッシャー 分析による水 %	密度*	引張強さ*	熱的なK*
0 (粉末のみ)	0.8	0.68	12.0	0.28
3	3.1	0.51	11.1	0.30
5	4.1	0.46	6.5	0.34

【0058】

実施例3

6.5～7.0%の固体含量及び4.0%の界面活性剤濃度を有する溶融組成物を、実施例2中で述べた方法を使用して製造し、そして0.5～5.0%の濃度範囲の種々の量の炭素繊維と混合した。次にこれらの充填された樹脂を実施例2中で述べたようにして発泡及び硬化させて一連の強化されたフォームを得た。繊維の濃度が増加されるにつれてフォームの密度も増加し、そしてフォームは一層堅くなった。

【0059】

実施例4

攪拌機を備えた12リットルの三ツロプラスコ中で、4.189 kgの3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸(BTDA)、1.440 kgのCH₃OH及び9.0 gの水を加熱還流した。一度溶液が透明になると、加熱をさらに1時間続けてジエステル誘導体への完全な転化を確保した。ジエステル溶液を1ガロン容量の“シグマーブレード”ミキサーに移し、そして1.838 kgの4, 4' -メチレンジアニリン(MDA)を添加しそして15分間混合した。次に4.34 gの2, 6-ジアミノピリジン(DAP)を添加しそしてジャケットに対する加熱を60°Cに設定した。温度60°Cで加熱及び混合を26分間続け、そして90.1 gの界面活性剤を29.6 gのH₂Oと共に添加した。生成した溶融物をさらに1時間混合した。

【0060】次に溶融物を注ぎ出し、そして四つのパン(各々約1500 g)をゲーリングームアーミー実験用マイクロ波オーブン中で発泡させた。溶融物を1400ワットで3分間予備加熱し、引き続いて2200ワットで30分間発泡させ、引き続いて4000ワットで15分間硬化させ、そして引き続いて500°Fで60分間熱オーブン後硬化させた。

【0061】これらの物品は、低密度の柔軟な弾力性の40あるポリイミドフォームであった。

実施例1の方法と同一の方法で製造された粉末粒子状ポリイミド前駆体の分析は、それが20.6%の全揮発物含量を有し、このような揮発物の0.58%が水であることを示した。“全揮発物”とは、本出願においてどこで使用されても、260°Cの温度で30分間加熱されたサンプルから失われたパーセント重量である。遊離の揮発物、例えば溶媒、並びにアミド化及びイミド化反応から生じる結合された揮発物の両方を含むと信じられ；“遊離の揮発物”とは、本出願においてどこで使用されても、真空(30 in. Hg)下で50°Cで3時間加熱されたサンプルから失われたパーセント重量である。この粉末を30分間空気(周囲の温度及び圧力)にさらした。生成した粉末の分析は、20.9%の全揮発物を与え、2.74%が水であった。それ故、2.16重量%の全体の水の取得が起こり、全揮発物は少し上昇し、即ち1.86%の揮発成分における損失が起きた。

【0062】上の方法から単離された生成したポリイミド前駆体粉末を実施例4中に示したのと同じ方法によって発泡させた。製造されたポリイミドフォームパンは、10.33 psi(二つの平均)；0.5891 lbs/ft³(二つの平均)；及び0.305(BTU/in)/(hr·ft²·°F)の熱的なKを有していた。

【0063】

実施例6

実施例1で述べたようにして製造された351 b. 量のポリイミド前駆体粉末に、実施例2で述べたようなミキサー中で種々の割合の水及びメタノールの700 mlの混合物を添加した。生成した溶融物を、次に、後の実施例において述べられるように発泡させた。得られた結果を表2中に述べる。

【0064】

【表2】

表 2

MEOH (ml)	H ₂ O (ml)	フォーム密度 (lb/ft ³)
0	700	0.38
100	600	0.43
200	500	0.44

【0065】

実施例7

モル比(MDA)/(DAP)が0.8/0.2では50なくして0.715/0.305であり、そして粉末の粒

子状前駆体の遊離の揮発物含量が約5重量%未満であること以外は、実施例1の方法でポリイミド前駆体を製造する。生成する粉末の500gの部分に種々の量の水を添加して、一連のスラリを生成させる。これらのスラリを混合しそして20分間50°C~62°Cで加熱して、一連の溶融物を生成させる。次に、これらの溶融物を、溶融物をまず68°Cで循環空気対流オーブン中で30分間加熱し、引き続いて実施例2のゲーリングームアーティカル実験*

*用マイクロ波オーブン中で1400ワットで20分間、引き続いて2800ワットで40分間加熱することによって発泡させそして硬化させる。最後に、生成するフォームを対流オーブン中で30分間260°Cで加熱する。この結果は、表3及び図1中に示されるような、範囲の密度を有する一連のフォームである。

【0066】

【表3】

表3

添加された H ₂ O重量%	スラリ 全揮発物 %	硬化されたフォーム			
		密度 lb/ft ³	引張 psi	% LOI ^b	熱的なK ^c
0	19.97	0.54	7.1	37	0.312
3	20.68	0.48	9.9	34	0.290
5	21.23	0.38	6.6	36	0.322
7	21.93	0.28	6.4	36	0.363
9	22.13	0.25	2.1	32	0.373
11	23.60	0.25	2.4	33	0.400
11	25.46	0.21	2.6	32	0.383
13	26.92	0.21	2.0	32	0.408
15	28.09	0.17		30	0.457
17	30.54	0.15	2.0	31	0.424

【0067】a 260°Cで30分間加熱されたサンプルから失われたバーセント重量

b 限界酸素指数

c (BTU·in) / (hr·ft²·°F)

実施例8

実施例7の方法及びポリイミド前駆体を使用して、た
だし3.0重量%の水と等モル量の種々の量のアルコール30

※ルを粉末に添加して、一連のスラリを生成させる。これらのスラリを混合しそして60°C~63°Cで20分間加熱して一連の溶融物を生成させ、これらの溶融物を実施例7の方法で発泡させそして硬化させる。結果を表4中に示す。

【0068】

【表4】

表4

ROH	添加された ROH重量%	スラリ 全揮発物 %	硬化されたフォーム			
			密度 lb/ft ³	引張 psi	% LOI ^b	熱的なK ^c
HOH	3.0	20.68	0.48	9.9	34	0.290
MeOH	5.33	27.20	0.38	5.3	33	0.342
EtOH	7.67	24.62	0.36	5.0	34	0.339
i-PrOH	9.99	25.54	0.36	7.7	34	0.323
i-BuOH	12.38	26.62	0.32	5.6	33.5	0.372

【0069】a 260°Cで30分間加熱されたサンプルから失われたバーセント重量

b 限界酸素指数

c (BTU·in) / (hr·ft²·°F)

上述から分かるように、本発明の実施において使用される溶融組成物は、少なくとも(i)一またはそれより多い有機テトラカルボン酸化合物、(ii)これと共に反応性の一またはそれより多い有機ジアミン化合物、及び(ii)極性プロトン性発泡促進添加剤を含有して成る。好 50

ましくはジアミンは、少なくとも一つの芳香族及び/または芳香族複素環式第一ジアミンを含む。成分(i)及び(ii)は、通常は、本質的に化学量論的な(実質的に等モル量の)量で混合物中に存在する。もっとも好ましくは、このような溶融組成物は、適当な量の界面活性剤、もっとも好ましくはシリコーングリコール界面活性剤をさらに含む。

【0070】本発明の主なる特徴及び態様は以下の通り

【0071】1) 固体発泡剤またはその残査を実質的に含まずそして0.11b/ft³~0.71b/ft³の範囲の密度を有するポリイミドフォームパンであって、少なくとも一つの芳香族または複素環式芳香族ジアミン、少なくとも一つの芳香族テトラカルボン酸の低級アルキルエステル、及び17重量%までの、式ROH【式中、Rは、水素、及びハロ、アリール、アルコキシまたはヒドロキシによって随時置換されたC₁~C₁₂の線状のまたは分岐したアルキルまたはシクロアルキルから成る群から選ばれる】の少なくとも一つの極性プロトン性発泡促進添加剤【ここで、該発泡促進添加剤は用いられる発泡温度で揮発性であるという条件がある】を含有して成る溶融物を発泡させそして硬化させることによって製造されるポリイミドフォームパン。

【0072】2) 該溶融物が、粒子状ポリイミド前駆体及び該極性プロトン性発泡促進添加剤を含有して成るスラリをフォーム製造の温度未満の温度で加熱して、均一で透明な溶液または不透明な懸濁液を生成させることによって製造される、上記1に記載のポリイミドフォームパン。

【0073】3) Rが、水素及びC₁~C₆の線状のまたは分岐したアルキルから選ばれる、上記1に記載のポリイミドフォームパン。

【0074】4) 粒子状ポリイミド前駆体が、少なくとも一つの芳香族テトラカルボン酸の低級アルキルジエステル及び少なくとも一つの芳香族または複素環式第一ジアミンを含有して成る、上記2に記載のポリイミドフォームパン。

【0075】5) 固体発泡剤またはその残査を実質的に含まない、0.11b/ft³~0.71b/ft³の範囲内の所望の密度のポリイミドフォームパンを製造する方法であって、テトラカルボン酸の低級アルキルエステルを少なくとも一つの芳香族及び/または複素環式芳香族第一ジアミンと合わせることによってポリイミド前駆体を生成させること；該ポリイミド前駆体に式ROH【式中、Rは、水素、及びハロ、アリール、アルコキシまたはヒドロキシによって随時置換されたC₁~C₁₂の線状のまたは分岐したアルキルまたはシクロアルキルか

ら成る群から選ばれる】の少なくとも一つの極性プロトン性発泡促進添加剤を添加して、17重量%までの添加されたROHを含有して成るスラリを製造すること【ここで、該発泡促進添加剤は用いられる予定の発泡温度で揮発性であるという条件がある】；該スラリをある温度で加熱して均一で透明な溶液または不透明な懸濁液として溶融物を製造すること；そして次に該溶融物を発泡させそして硬化させることを有して成る方法。

【0076】6) Rが、水素及びC₁~C₆の線状のまたは分岐したアルキルから選ばれる、上記5に記載の方法。

【0077】7) 該ポリイミド前駆体が、少なくとも一つの芳香族テトラカルボン酸の低級アルキルジエステル及び少なくとも一つの芳香族または複素環式第一ジアミンを含有して成る粒子状固体を含有して成る、上記5に記載の方法。

【0078】8) 少なくとも一つの芳香族及び/または複素環式芳香族第一ジアミンと芳香族テトラカルボン酸の低級アルキルエステルとの混合物を処理すること；該

20 混合物に少なくとも一つの極性プロトン性発泡促進添加剤を、該第一ジアミン及び該芳香族テトラカルボン酸と該極性プロトン性化合物との比が200対1~2対1であるように添加して、スラリを製造すること；該スラリを、均一な溶融物を生成させるが発泡を引き起こさないために十分な温度に加熱すること；及び該均一な溶融物を発泡させそして硬化させること；を有して成るポリイミドフォームを製造する方法。

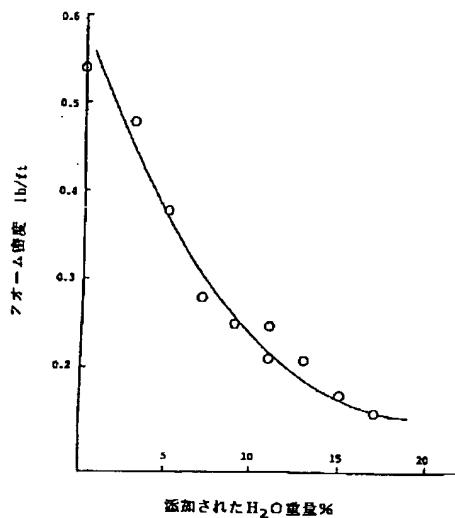
【0079】9) 該極性プロトン性発泡促進添加剤が、式ROH【式中、Rは水素またはC₁~C₆の線状のまたは分岐したアルキルである】の化合物である、上記8に記載の方法。

【0080】10) 該プロセスで使用されるスラリが65~75重量%の固体含量を有する、上記8に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、添加されたH₂Oの重量%とフォームの密度との関係を示す。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 キヤロル・ウエンデル・ラニアー
 アメリカ合衆国ルイジアナ州70714ペイカ
 ー・コミトドライブ6161

(72)発明者 レイモンド・リー
 アメリカ合衆国イリノイ州60007エルクグ
 ロープビレッジ・プリストルレイン587